

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000260455 A**

(43) Date of publication of application: 22 . 09 . 00

(51) Int. Cl.

H01M 8/04

H01M 8/10

(21) Application number: 11056873

(22) Date of filing: 04 . 03 . 99

(71) Applicant: OSAKA GAS CO LTD

(72) Inventor: SUZUKI MINORU
YAMAZAKI OSAMU
ECHIGO MITSUAKI

(54) DETERIORATION RESTORING PROCESS FOR
FUEL CELL

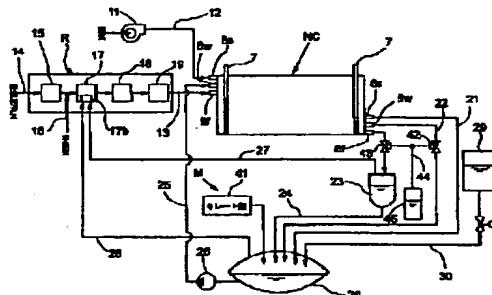
polymer film can be accomplished.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restore deteriorated power generating performance due to adhesion of metal ions to a polymer film by performing a washing water flow supply process supplying washing water in contact with the polymer film toward a cell after a chelating agent flow supply process.

SOLUTION: In a chelating agent flow supply process, a chelating agent such as oxalic acid is supplied to a condenser 20 by means of a chelating agent feeder 41 with power generation stopped so that a chelating agent concentration to cooling water stored in the condenser 20 becomes a predetermined concentration for preparing a chelating agent solution of a predetermined concentration (0.5%, for example). A predetermined amount of the chelating agent solution is let flow through a cell stack NC by means of a cooling water pump 26. In a washing water flow supply process, a predetermined amount of pure water is let flow through the cell stack NC while pure water is fed from a pure water tank 29. In this way, restoration from degraded power generation due to adhesion of metal ions to a



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260455

(P2000-260455A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51)Int.Cl.⁷H 01 M 8/04
8/10

識別記号

F I

H 01 M 8/04
8/10テ-マコ-ト(参考)
Z 5 H 0 2 6
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平11-56873

(22)出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 鈴木 稔

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 山崎 修

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎 (外1名)

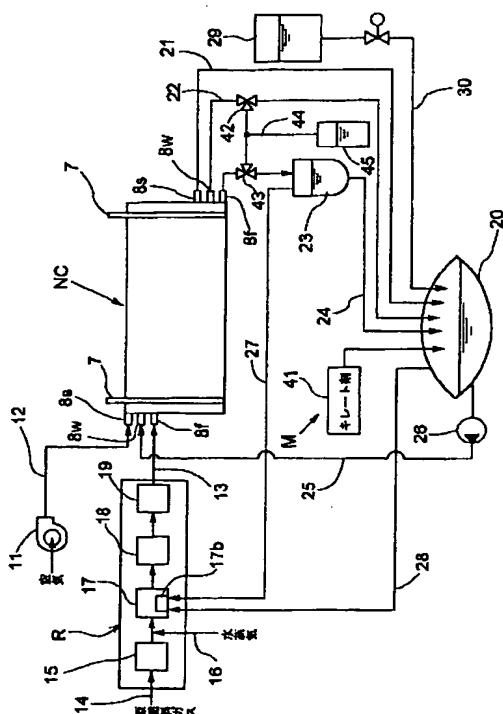
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池の劣化回復処理方法

(57)【要約】

【課題】 高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供する。

【解決手段】 電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられた燃料電池の劣化回復処理方法であって、キレート剤の水溶液を、高分子膜に接触させる状態で通流させるようにセルに供給するキレート剤通流工程を実行し、そのキレート剤通流工程の後に、洗浄水を、高分子膜に接触させる状態で通流させるようにセルに供給する洗浄水通流工程を実行する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられた燃料電池の劣化回復処理方法であって、
キレート剤の水溶液を、前記高分子膜に接触させる状態で通流させるように前記セルに供給するキレート剤通流工程を実行し、
そのキレート剤通流工程の後に、洗浄水を、前記高分子膜に接触させる状態で通流させるように前記セルに供給する洗浄水通流工程を実行する燃料電池の劣化回復処理方法。

【請求項2】 前記セルに運転用の流体を供給する運転用流体供給路が設けられ、
前記キレート剤通流工程においては、前記運転用流体供給路を通じて前記キレート剤の水溶液を前記セルに供給し、
前記洗浄水通流工程においては、前記運転用流体供給路を通じて洗浄水を前記セルに供給する請求項1記載の燃料電池の劣化回復処理方法。

【請求項3】 前記キレート剤がシウ酸である請求項1又は2記載の燃料電池の劣化回復処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられた燃料電池の劣化回復処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子膜を電解質層として備えたセルが設けられた、所謂、高分子型の燃料電池においては、高分子膜にイオン導電性を持たせるために高分子膜を湿らせる必要があり、高分子膜を湿らせるための水分をセルに供給しながら運転する。ところで、電解質層として用いる高分子膜に、鉄、ニッケル等の金属イオンが付着すると、高分子膜のイオン導電性が低下して、発電性能が劣化するという問題がある。従って、燃料電池の性能を維持するためには、金属イオンがセルに侵入するのを防止する必要がある。そこで、例えば、高分子膜を加湿するために、水を直接セルに供給する場合は、セルに供給する水に金属イオンが含有されるのを抑制するために、セルに水を供給するための給水経路をテフロン等の樹脂で形成することが行われている。しかしながら、給水経路の通流経路全長にわたって、金属材料を一切用いずに樹脂で形成するのは、加工が極めて複雑になるため、従来は、給水経路において、その通流経路の極力長い範囲を樹脂で形成するようにして、金属材料で形成する範囲を極力短くするようにしていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来では、極力長い通流経路にわたって、給水経路を樹脂で形

成するようとしているため、材料費が高くなるとともに、加工が複雑になるため加工費が高くなり、これらが相俟って、製造コストが高くなるという問題があった。しかも、給水経路において、その通流経路の一部には、金属材料で形成される部分が残っているため、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を抑制する面においても、改善の余地があった。

【0004】 本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 【請求項1記載の発明】 請求項1に記載の特徴構成によれば、キレート剤の水溶液を、前記高分子膜に接触させる状態で通流させるように前記セルに供給するキレート剤通流工程を実行し、そのキレート剤通流工程の後に、洗浄水を、前記高分子膜に接触させる状態で通流させるように前記セルに供給する洗浄水通流工程を実行する。尚、キレート剤は、1個の分子の2個以上の配位原子が、1個の金属イオンを挟むように配位する性質を持つ化合物である。

【0006】 キレート剤通流工程を実行すると、キレート剤と高分子膜中に存在している金属イオンとによりキレート錯体が形成されると共に、形成されたキレート錯体が高分子膜外に抽出されるので、高分子膜から金属イオンが除去される。続いて、洗浄水通流工程を実行すると、セル内に残留しているキレート剤及びキレート錯体が洗浄水によってセル外に洗い流されるので、発電性能が改善する。従って、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供することができるようになった。

【0007】 その結果、高分子膜への金属イオンの付着に起因して発電性能が劣化してきても、適宜にキレート剤通流工程及び洗浄水通流工程を実行することにより、発電性能を改善することができるようになったので、給水経路において、樹脂で形成する通流経路の範囲を短くして、材料費を低減すると共に加工を簡単にして加工費を低減して、製造コストを低減したり、あるいは、通流経路の全長にわたって、材料費が安くて加工が簡単な金属にて形成して、製造コストを更に低減することができるようになり、燃料電池の価格を低減することができるようになった。

【0008】 【請求項2記載の発明】 請求項2に記載の特徴構成によれば、前記セルに運転用の流体を供給する運転用流体供給路が設けられ、前記キレート剤通流工程においては、前記運転用流体供給路を通じて前記キレート剤の水溶液を前記セルに供給し、前記洗浄水通流工程においては、前記運転用流体供給路を通じて洗浄水を前記セルに供給する。

【0009】つまり、燃料電池には、本来、燃料極側ガス、酸素極側ガス、高分子膜を湿らせるための水等の各種運転用流体をセルに供給するための各種運転用流体供給路が設けられている。そこで、キレート剤通流工程においては、このような運転用流体供給路を用いることにより、キレート剤の水溶液を、高分子膜に接触させる状態で通流させるようにセルに供給することができる。又、洗浄水通流工程においては、運転用流体供給路を用いることにより、洗浄水を、高分子膜に接触させる状態で通流させるようにセルに供給することができる。従って、キレート剤の水溶液や洗浄水をセルに供給するための供給路を新たに設けずに、既存の運転用流体供給路を用いて本発明を実施することができるので、本発明を実施するためのコストを低減することができるようになった。

【0010】【請求項3記載の発明】請求項3に記載の特徴構成によれば、前記キレート剤がシュウ酸である。

【0011】シュウ酸は、水に溶け易く、しかも、酸化されて分解し易いため、シュウ酸水溶液を用いてキレート剤通流工程を実行すると、洗浄水通流工程によりシュウ酸を容易にセル外に洗い流すことができ、仮に、洗浄水通流工程の実行にかかわらず、セル内にシュウ酸が残留していても、後のセルの発電に伴って残留シュウ酸は酸化分解するので、洗浄水通流工程に要する時間を比較的短くすることができる。従って、キレート剤としてシュウ酸を用いることにより、セルに悪影響を与えることなく、しかも効率よく、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて、本発明の実施の形態を説明する。先ず、本発明による劣化回復処理を実施する燃料電池について説明する。燃料電池は、図1に示すように、電解質層としての高分子膜1の一方の面に酸素極2を備え且つ他方の面に燃料極3を備えた複数のセルC(図2参照)を、酸素極側流路、燃料極側流路及び冷却水流路を備える状態で積層したセルスタックNCと、各セルCの酸素極側流路に酸素極側ガスとして空気を供給する酸素極側ガス供給路12と、その酸素極側ガス供給路12に空気を供給する送風機11と、各セルCの燃料極側流路に燃料極側ガスとして水素含有ガスを供給する燃料極側ガス供給路13と、その燃料極側ガス供給路13に供給する水素含有ガスを炭化水素系の原燃料を原料として生成するガス生成部Rと、各セルCを冷却すると共に各セルCの高分子膜1を湿らせるための水を各セルCに供給する冷却水供給路25と、その冷却水供給路25に設けた冷却水ポンプ26を主な構成要素として備えて構成してある。

【0013】酸素極側ガス、燃料極側ガス及び冷却水は運転用流体に相当し、酸素極側ガス供給路12、燃料極

側ガス供給路13及び冷却水供給路25は、各セルCに運転用流体を供給する運転用流体供給路に相当する。

【0014】図2ないし図6に基づいて、セルスタックNCについて説明を加える。先ず、セルCについて説明する。セルCは、高分子膜1の一方の面に酸素極2、集電板4及び酸素極側セパレータ5を配置し、且つ、他方の面に燃料極3、集電板4及び燃料極側セパレータ6を配置して構成してある。そして、そのようなセルCの複数を、積層状態に並置し、並びに、積層方向の両端部夫々に電力取り出し用の集電部7を設けて、セルスタックNCを構成してある。

【0015】酸素極側セパレータ5は、酸素極2側の面に、酸素極側ガスを通流させる酸素極側流路を形成する酸素極側ガス通流溝5sを形成し、反対側の面に、冷却水流路を形成する冷却水流路5wを形成してある。燃料極側セパレータ6は、燃料極3側の面に、燃料極側ガスを通流させる燃料極側流路を形成する燃料極側ガス通流溝6fを形成し、反対側の面に、酸素極側セパレータ5の冷却水流路5wと対称となる冷却水流路形成用の冷却水流路6wを形成してある。

【0016】更に、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6の夫々には、それらを重ねたときに夫々が積層方向に連なる状態で、厚さ方向に貫通する6個の孔1h, 5h, 6hを形成してある。積層方向において、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6の夫々に形成する6個の孔1h, 5h, 6hのうち、2個は酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に重なり、別の2個は燃料極側ガス通流溝6fの通流経路の両端部に各別に重なり、残りの2個は冷却水流路5w, 6wの通流経路の両端部に各別に重なる。

【0017】従って、セルスタックNCには、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6夫々の孔1h, 5h, 6hが積層方向に連なって形成される通路が6本形成されるが、それらのうちの2本は、各酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に連通し、別の2本は、各燃料極側ガス通流溝6fの通流経路の両端部に各別に連通し、残りの2本は、各冷却水流路5w, 6wの通流経路の両端部に各別に連通している。尚、各酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を、酸素極側連通路T_sと、各燃料極側ガス通流溝6fの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を燃料極側連通路T_fと、各冷却水流路5w, 6wの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を冷却水側連通路T_wと夫々称する。

【0018】高分子膜1は、フッ素樹脂系のイオン交換膜(ナフィオン等)にて形成してある。酸素極2は、カーボンから成る多孔状の導電材にて形成し、白金から成る電極触媒を担持してあり、燃料極3は、カーボンから成る多孔状の導電材にて形成し、白金とルテニウムの合

金から成る電極触媒を担持してある。集電板4は、多孔状のカーボンペーパ等にて形成し、酸素極側セパレータ5はカーボン等から成る気密性の導電材にて形成し、燃料極側セパレータ6は、カーボン等から成る多孔状の導電材にて形成してある。そして、冷却水通流溝5w, 6wにて形成される冷却水流路を通流する冷却水の圧力が、燃料極側ガス通流溝6fにて形成される燃料極側流路を通流する燃料極側ガスの圧力よりも高くなるようにして、図7にも示すように、冷却水流路を通流する冷却水の一部を燃料極側流路側に燃料極側セパレータ6を通過させ、そのように燃料極側セパレータ6を通過させた水によって高分子膜1を湿らせるようにしてある。

【0019】更に、図6に示すように、セルスタックNCの積層方向の両端部夫々に端板9を設けてある。一方の端板9には、2本の酸素極側連通路Tsのうちの一方の端部に連通接続する酸素極側ガス用接続部8s、2本の燃料極側連通路Tfのうちの一方の端部に連通接続する燃料極側ガス用接続部8f、及び、2本の冷却水連通路Twのうちの一方の端部に連通接続する冷却水用接続部8wを備えてある。又、他方の端板9には、2本の酸素極側連通路Tsのうちの他方の端部に連通接続する酸素極側ガス用接続部8s、2本の燃料極側連通路Tfのうちの他方の端部に連通接続する燃料極側ガス用接続部8f、及び、2本の冷却水連通路Twのうちの他方の端部に連通接続する冷却水用接続部8wを備えてある。

【0020】尚、2個の酸素極側ガス用接続部8sのうち、一方は酸素極側ガスの供給用として、他方は酸素極側ガスの排出用として用い、2個の燃料極側ガス用接続部8fのうち、一方は燃料極側ガスの供給用として、他方は燃料極側ガスの排出用として用い、並びに、2個の冷却水用接続部8wのうち、一方は冷却水の供給用として、他方は冷却水の排出用として用いる。

【0021】そして、供給用の酸素極側ガス用接続部8sから酸素極側ガスを、供給用の燃料極側ガス用接続部8fから燃料極側ガスを、並びに、供給用の冷却水用接続部8wから冷却水を夫々供給する。すると、酸素極側ガスは、各図中において実線矢印にて示すように、一方の酸素極側連通路Tsから各セルCの酸素極側流路に供給され、酸素極側流路を通流してから、他方の酸素極側連通路Tsに流出し、その酸素極側連通路Tsを通流して排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出される。又、冷却水は、各図中において一点鎖線矢印にて示すように、一方の冷却水連通路Twから各セルCの冷却水流路に供給されて、冷却水流路を通流し、その一部は燃料極側セパレータ6を燃料極側流路側に通過し(図6及び図7参照)、残部が他方の冷却水連通路Twに流出し、その冷却水連通路Twを通流して排出用の冷却水用接続部8wから排出される。又、燃料極側ガスは、各図中において二点鎖線矢印にて示すように、一方の燃料極側連通路Tfから各セルCの燃料極側流路に供給されて、燃

料極側流路を通流し、燃料極側セパレータ6を通過してきた冷却水とともに、他方の燃料極側連通路Tfに流出し、冷却水と共に、その燃料極側連通路Tfを通流して排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出される。

【0022】そして、各セルCにおいては、燃料極側セパレータ6を燃料極側流路に通過してきた冷却水によって高分子膜1が湿らされる状態で、酸素極側ガス中の酸素と燃料極側ガス中の水素との電気化学反応により発電される。又、冷却水の通流により、各セルCの温度が所定の温度に維持される。

【0023】尚、各セルCの酸素極側流路を通流して、酸素極側ガス用接続部8sから排出される酸素極側ガスには、各セルCでの発電反応により生じた水蒸気が含まれている。詳細は後述するが、排出用の冷却水用接続部8wから排出される水、排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出される酸素極側ガスから回収した水、及び、排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出される水を、冷却水供給路25を通じて、供給用の冷却水用接続部8wから各セルCに冷却用並びに高分子膜1の加湿用として循環供給するようにしてある。

【0024】図1に示すように、供給用の酸素極側ガス用接続部8sに酸素極側ガスとして空気を供給すべく、送風機11と供給用の酸素極側ガス用接続部8sとを酸素極側ガス供給路12にて接続してある。ガス生成部Rにて生成された水素含有ガスを燃料極側ガスとして供給用の燃料極側ガス用接続部8fに供給すべく、ガス生成部Rと供給用の燃料極側ガス用接続部8fとを燃料極側ガス供給路13にて接続してある。

【0025】図1に示すように、ガス生成部Rは、原燃料供給路14を通じて供給される原燃料ガスとしての天然ガスを脱硫処理する脱硫器15、その脱硫器15から排出される脱硫原燃料ガスと水蒸気路16を通じて供給される水蒸気とを改質処理して水素ガスと一酸化炭素ガスを生成する改質器17、その改質器17から排出されるガス中の一酸化炭素ガスと水蒸気とを変成処理して水素ガスと二酸化炭素ガスを生成する変成器18、及び、その変成器18から排出されるガス中から一酸化炭素ガスを除去するCO除去器19を備えて構成してある。そして、一酸化炭素ガスの含有量の少ない水素含有ガスを生成するように構成してある。改質器17には、改質反応用の熱を与えるためのバーナ17bを備えてある。

尚、CO除去器19は、一酸化炭素ガスのみを選択的に酸化するように構成したり、一酸化炭素ガスのみを選択的にメタン化するように構成する。

【0026】次に、図1に基づいて、排出用の冷却水用接続部8wから排出される水、排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出される酸素極側ガスから回収した水、及び、排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出される水を、冷却水供給路25を通じて、供給用の冷却水用接続部8wから各セルCに冷却用並びに高分子膜1

の加湿用として循環供給するための構成について説明を加える。

【0027】水蒸気を凝結させて水を回収する凝結器20を設け、その凝結器20の気相部と排出用の酸素極側ガス用接続部8sとを酸素極側ガス排出路21にて接続し、前記気相部と排出用の冷却水用接続部8wとを冷却水排出路22にて接続し、前記気相部と排出用の燃料極側ガス用接続部8fとを燃料極側ガス排出路24にて接続し、その燃料極側ガス排出路24に気液分離器23を介装してある。凝結器20の液相部と供給用の冷却水用接続部8wとを冷却水供給路25にて接続するとともに、その冷却水供給路25に冷却水ポンプ26を設けてある。

【0028】凝結器20、酸素極側ガス排出路21、冷却水排出路22、気液分離器23、燃料極側ガス排出路24及び冷却水供給路25等、セルCを冷却すると共に高分子膜1を加湿するための水をセルCに循環供給するための構成を形成する各部材は、ステンレス等の金属材料にて形成してある。

【0029】又、気液分離器23で分離された燃料極側ガスを改質装置17のバーナ17bに供給すべく、気液分離器23の気相部とバーナ17bとを燃焼用ガス路27にて接続し、並びに、凝結器20で分離された空気をバーナ17bに供給すべく、凝結器20の気相部とバーナ17bとを燃焼用空気路28にて接続してある。更に、凝結器20を通じて純水を冷却水として補給すべく、純水タンク29と凝結器20とを補給水路30にて接続してある。

【0030】つまり、排出用の冷却水用接続部8wから排出された冷却水を冷却水排出路22を通じて凝結器20に供給して、その液相部で貯留し、排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出された酸素極側ガスを酸素極側ガス排出路21を通じて凝結器20の気相部に供給して、そこで酸素極側ガス中に含まれる水蒸気を凝結させて、その凝結水を液相部で貯留し、排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出された燃料極側ガスと冷却水を気液分離器23で気液分離して、冷却水を燃料極側ガス排出路24を通じて凝結器20に供給して、その液相部で貯留し、並びに、凝結器20に貯留されている冷却水を冷却水ポンプ26によって冷却水供給路25を通じて、供給用の冷却水用接続部8wに圧送して、各セルCに供給するのである。

【0031】気液分離器23で分離された燃料極側ガスを燃焼用ガス路27にて改質装置17のバーナ17bに供給し、並びに、凝結器20で分離された空気を燃焼用空気路28にてバーナ17bに供給し、バーナ17bにおいて、各セルCから排出された燃料極側ガスを各セルCから排出された酸素極側ガスにより燃焼させて、改質反応用の熱を与えるのである。

【0032】次に、図1に基づいて、キレート剤の水溶

10 液を高分子膜1に接触させる状態で通流させるようにセルCに供給するキレート剤通流工程、及び、洗浄水を高分子膜1に接触させる状態で通流させるようにセルCに供給する洗浄水通流工程を実行する劣化回復処理装置Mについて説明を加える。所定量のキレート剤を凝結器20に供給すべく、キレート剤供給装置41を凝結器20に接続してある。キレート剤供給装置41は、キレート剤の供給量を調節自在に構成しており、シリンジ、ディスペンサ等により構成する。冷却水排出路22の途中に、三方弁42を介して回収路44を接続し、並びに、燃料極側ガス排出路24の途中に三方弁43を介して回収路44を接続し、その回収路44に回収容器45を接続してある。三方弁42、43夫々は、セルスタックNCから排出されてくる流体を凝結器20側に通流させる循環側と、回収容器45側に通流させる回収側とに流路を切り換える自在に構成してある。

【0033】つまり、キレート剤供給装置41にて所定量のキレート剤を凝結器20に供給して、凝結器20にて所定濃度のキレート剤の水溶液を生成し、三方弁4

20 2、43夫々を前記回収側に切り換えて、冷却水ポンプ26を作動させる。すると、キレート剤水溶液は、冷却水供給路25を通じて供給用の冷却水用接続部8wに供給され、一方の冷却水連通路Twから各セルCの冷却水流路に供給されて冷却水流路を通流する。各セルCの冷却水流路を通流するキレート剤水溶液の一部は、燃料極側セパレータ6を燃料極側流路側に通過し、燃料極側流路を高分子膜1に接触しながら通流して、燃料極側連通路Tfに流出し、その燃料極側連通路Tfを通流して排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出され、残部

30 は、他方の冷却水連通路Twに流出し、その冷却水連通路Twを通流して排出用の冷却水用接続部8wから排出される。冷却水用接続部8wから排出されたキレート剤水溶液は冷却水排出路22、三方弁42及び回収路44を通じて回収容器45に回収され、並びに、燃料極側ガス用接続部8fから排出されたキレート剤水溶液は燃料極側ガス排出路24、三方弁43及び回収路44を通じて回収容器45に回収される。

【0034】各セルCにおいては、燃料極側流路を通流するキレート剤水溶液は、多孔状の集電板4及び多孔状の燃料極3を通過して、高分子膜1に接触する状態で通流するので、キレート剤と高分子膜1に存在している金属イオンによりキレート錯体が形成され、形成されたキレート錯体は、高分子膜1外に抽出されて、通流するキレート剤水溶液によってセルC外に流される。

【0035】又、純水タンク29から補給水路30を通じて純水を凝結器20に供給し、三方弁42、43夫々を前記回収側に切り換えて、冷却水ポンプ26を作動させる。すると、純水は洗浄水として、上述のキレート剤水溶液の通流経路と同様の経路で通流して、回収容器45に回収される。つまり、各セルCにおいては、燃料極

側流路を通流する洗浄水は、多孔状の集電板4及び多孔状の燃料極3を通過して、高分子膜1に接触する状態で通流するので、セルC内に残留しているキレート剤及びキレート錯体が洗浄水によってセル外に洗い流される。

【0036】従って、劣化回復処理装置Mは、キレート剤水溶液及び洗浄水としての純水夫々を各セルCに対して供給するために、キレート剤供給装置41、純水タンク29、補給水路30、凝結器20、冷却水供給路25及び冷却水ポンプ26を備えて、並びに、各セルCから排出されるキレート剤水溶液及び洗浄水夫々を回収するために、冷却水排出路22、燃料極側ガス排出路24、三方弁42、43、回路44及び回収容器45を備えて構成してある。つまり、劣化回復処理装置Mは、運転用流体供給路に相当する冷却水供給路25を用いて、キレート剤水溶液及び洗浄水を各セルCに供給するように構成してある。つまり、キレート剤通流工程においては、運転用流体供給路に相当する冷却水供給路25を通じてキレート剤水溶液を各セルCに供給し、洗浄水通流工程においては、運転用流体供給路に相当する冷却水供給路25を通じて洗浄水を各セルCに供給するように構成してある。

【0037】尚、キレート剤通流工程では、発電を停止した状態で、キレート剤供給装置41により、キレート剤として例えばショウ酸を、凝結器20に対して、そこに貯留されている冷却水に対する濃度が所定濃度になるように供給して、所定濃度（例えば、0.5%）のキレート剤水溶液を生成する。そして、冷却水ポンプ26によって所定量のキレート剤水溶液をセルスタックNCに通流させる。又、洗浄水通流工程では、純水タンク29から純水を補給しながら、冷却水ポンプ26によって所定量の純水をセルスタックNCに通流させる。

【0038】次に、劣化回復処理装置Mを用いてキレート剤通流工程及び洗浄水通流工程を実行することにより、高分子膜1に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができることを検証した結果を、下記に説明する。電極有効面積が100cm²の上述の如きセルCの10個を、上述の如く積層してセルスタックNCを形成し、そのセルスタックNCを用いて、上述の如く燃料電池を構成した。尚、凝結器20、冷却水供給路25等、セルCを冷却すると共に高分子膜1を加湿するための水をセルCに循環供給するための構成を形成する各部材は、SUS304を用いて形成した。そして、三方弁42、43を前記循環側に切り換えた状態で、酸素極側ガスとして空気を、並びに、燃料極側ガスとして、水素が75%、二酸化炭素が25%の組成の水素含有ガスを、夫々、空気利用率が30%に、並びに、水素利用率が80%になるように供給し、セルCの温度が80°C、電流密度が300mA/cm²の定常の発電条件で作動させる。

【0039】初期の1セル当たりの平均発電電圧は67

0mVであったものが、500時間経過後には605mVにまで低下した。そして、500時間経過した時点での、発電を停止し、セルCの温度を30°C以下にした状態で、三方弁42、43を前記回収側に切り換えて、劣化回復処理装置Mを用いて、キレート剤通流工程及び洗浄水通流工程を実行した。尚、キレート剤通流工程においては、キレート剤水溶液として0.5%の濃度のショウ酸溶液を1リットル通流させた。又、洗浄水通流工程においては10リットルの洗浄水を通流させた。

【0040】その後、三方弁42、43を前記循環側に切り換えて、48時間の間、セルCの温度を80°Cに維持し、セルCの発電電圧が600mVになるように電流値を制御して発電させ、続いて、電流密度を300mA/cm²にして定常の発電条件に戻すと、セルCの発電電圧が635mVにまで上昇し、発電性能が改善されたことが検証できた。

【0041】ところで、高分子型の燃料電池では、燃料極3に供給する燃料極側ガスとして、通常は上述のように、天然ガスを水蒸気を用いて水素含有ガスに改質処理

20 した改質ガスを用いるが、そのような改質ガスには微量ではあるが一酸化炭素ガスが含有されている。このように燃料極側ガスに微量でも一酸化炭素ガスが含有されていると、電極触媒として白金を用いる場合では、80°C程度のセルCの動作温度では、一酸化炭素ガスの影響で発電電圧が低下するという問題がある。そこで、一酸化炭素ガスの影響を抑制する電極触媒として、上述のようにルテニウムを含む合金が用いられる。ところが、ルテニウムは、白金に比べて卑な金属しての性質があり、強酸である高分子膜1に接すると、わずかではあるが溶解する傾向があるため、電極触媒近傍の高分子膜1にルテニウムイオンがトラップされて、高分子膜1のイオン導電性を低下させる。従って、電極触媒としてルテニウムを含む合金を用いると、白金を用いた場合に比べて、発電電圧を高くすることができるものの、発電性能の劣化速度が速くなるという問題がある。

【0042】そこで、電極触媒としてルテニウムを含む合金を用いた場合でも、ルテニウムイオンが高分子膜にトラップされて発電性能が劣化すると、上述のように、適宜にキレート剤通流工程及び洗浄水通流工程を施すと、高分子膜1からルテニウムイオンを含む金属イオンを取り除くことができるので、発電性能を改善することができる。

【0043】【別実施形態】次に別実施形態を説明する。

(イ) キレート剤供給装置41に代えて、所定濃度のキレート剤水溶液を貯留するタンクを、管路にて凝結器20に接続して設け、その管路に開閉弁を設けても良い。例えば、上記実施形態における純水タンク29、補給水路30及びそれに介装した開閉弁を、キレート剤水溶液の供給用として兼用しても良い。この場合は、キ

一ト剤通流工程において、凝結器20の貯留容量以上のキレート剤水溶液を通流させる場合に好適である。

【0044】(ロ) 上記の実施形態においては、運転用流体供給路としての冷却水供給路25を通じてキレート剤水溶液や洗浄水を供給するように構成する場合について例示したが、運転用流体供給路としての燃料極側ガス供給路13又は酸素極側ガス供給路12を通じてキレート剤水溶液や洗浄水を供給するように構成してもよい。

【0045】(ハ) 上記の実施形態では、本来設けてある運転用流体供給路としての冷却水供給路25を利用して、キレート剤水溶液や洗浄水を供給するように構成する場合について例示したが、キレート剤水溶液や洗浄水を各セルCに供給するための供給路を専用に設けても良い。

【0046】(ニ) キレート剤は、上記の実施形態において例示したシュウ酸に限定されるものではない。洗浄水通流工程において容易に洗浄できるように、水に溶け易く、しかも、分解し易くて、セルCに悪影響を与えることのないキレート剤を適宜選択することができ、例えば、2, 4-ペンタンジオンを用いることができる。2, 4-ペンタンジオンを用いる場合、濃度は、例えば、0.5%にする。

(ホ) キレート剤水溶液の濃度、キレート剤通流工程において通流させるキレート剤水溶液の量、洗浄水通流工程において通流させる洗浄水の量は、上記の実施形態において例示した値に限定されるものではなく、発電性能の劣化程度等に応じて適宜設定することができる。

【0047】(ヘ) 本発明は、上記の実施形態において例示した如き、高分子膜1を加湿するための水を直接にセルCに供給するように構成した内部加湿方式の燃料電池以外にも、種々の型式の燃料電池に適用することができる。例えば、以下に説明するように構成した内部加湿方式の燃料電池にも適用することができる。即ち、燃料極側セパレータ6は気密状に形成する。そして、高分子膜1の一方の側に水の流路を、且つ、他方の側に燃料極側ガスの流路を備えた燃料極側ガス加湿部と、高分子膜1の一方の側に水の流路を、且つ、他方の側に酸素極側ガスの流路を備えた酸素極側ガス加湿部とをセルスタックNCの積層方向の端部に設ける。更に、燃料極側ガス加湿部及び酸素極側ガス加湿部の各水流路の流入側夫々を、排出用の冷却水側連通路Twの終端部に連通接続し、燃料極側ガス加湿部における燃料極側流路の流出部を、供給用の燃料極側連通路Tfの始端部に連通接続し、並びに、酸素極側ガス加湿部における酸素極側流路の流出部を、供給用の酸素極側連通路Tsの始端部に連通接続する。そして、供給用の酸素極側ガス用接続部8sを前記酸素極側ガス加湿部における酸素極側流路の流

入部に対して接続し、供給用の燃料極側ガス用接続部8fを前記燃料極側ガス加湿部における燃料極側流路に対して接続する。

【0048】つまり、燃料極側ガス加湿部において、高分子膜1を透過した水蒸気により、燃料極側ガスが加湿され、そのように加湿された燃料極側ガスが、燃料極側連通路Tfを通じて各セルCの燃料極側流路に供給されて、各セルCの高分子膜1が加湿される。並びに、酸素極側ガス加湿部において、高分子膜1を透過した水蒸気により、酸素極側ガスが加湿され、そのように加湿された酸素極側ガスが、酸素極側連通路Tsを通じて各セルCの酸素極側流路に供給されて、各セルCの高分子膜1が加湿される。

【0049】あるいは、セルスタックNCの外部で加湿した燃料極側ガスや酸素極側ガスをセルスタックNCに供給して、燃料極側ガスや酸素極側ガスに含まれる水分により高分子膜1を加湿する外部加湿方式の燃料電池にも適用することができる。

【0050】但し、これらの場合は、キレート剤水溶液や洗浄水を、燃料極側ガス供給路13又は酸素極側ガス供給路12を通じて各セルCに供給して、各セルCの燃料極側流路又は酸素極側流路を通流させることにより、キレート剤水溶液や洗浄水を高分子膜1に接触する状態で通流せることになる。

【0051】(ト) 上記の実施形態においては、電極触媒としては、白金とルテニウムの合金から成るもの用いる場合について例示したが、これに代えて、白金から成るもの、コバルトを含む合金から成るもの、又は、スズを含む合金から成るものを用いることができる。

(チ) 燃料極側ガスとして用いる水素含有ガスは、上記の実施形態において例示した天然ガス以外に、アルコール等種々の炭化水素系の原料を改質処理して生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態にかかる劣化回復処理装置を備えた燃料電池の全体構成を示すブロック図

【図2】セルの分解斜視図

【図3】セルスタックの要部の分解斜視図

【図4】セルスタックの要部の分解斜視図

【図5】セルスタックの要部の分解斜視図

【図6】セルスタックの全体概略構成を示す図

【図7】セルスタックの要部のセル積層方向での断面図

【符号の説明】

1 高分子膜

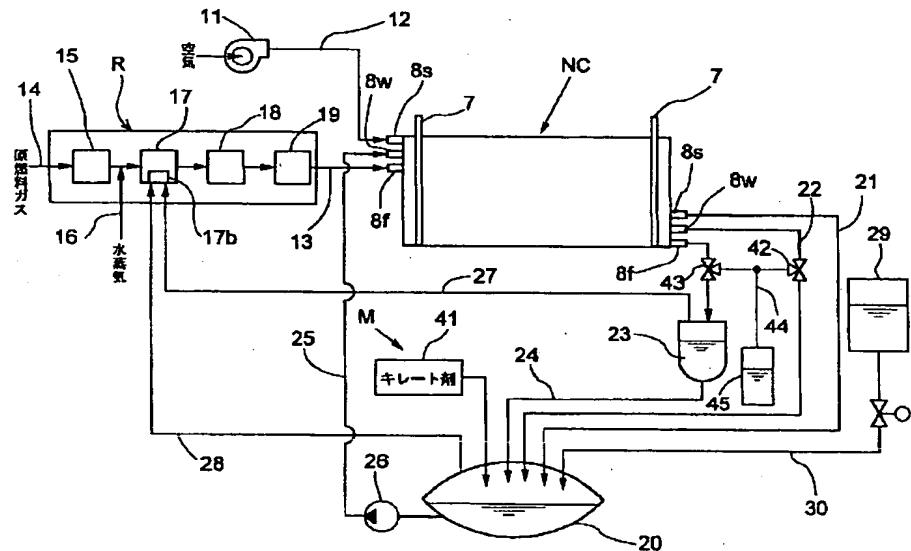
2 酸素極

3 燃料極

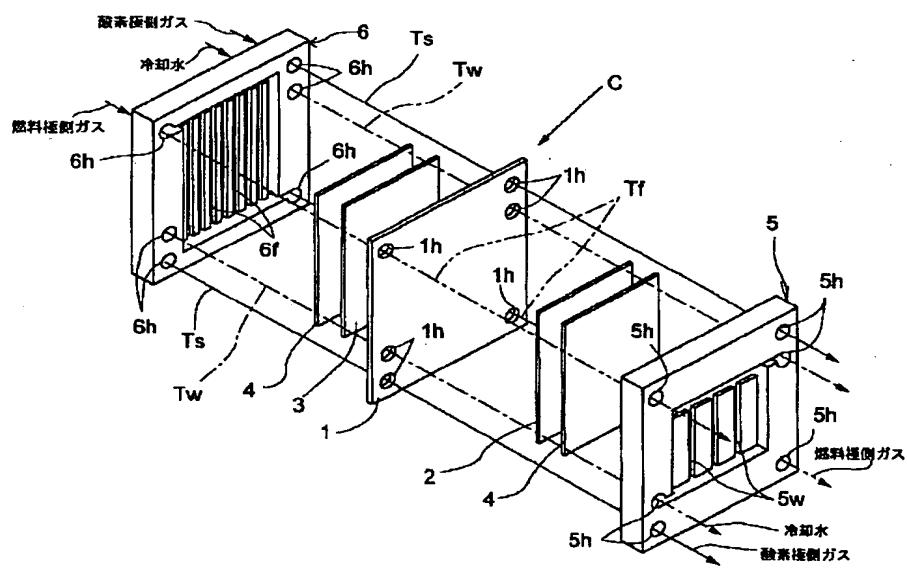
25 運転用流体供給路

C セル

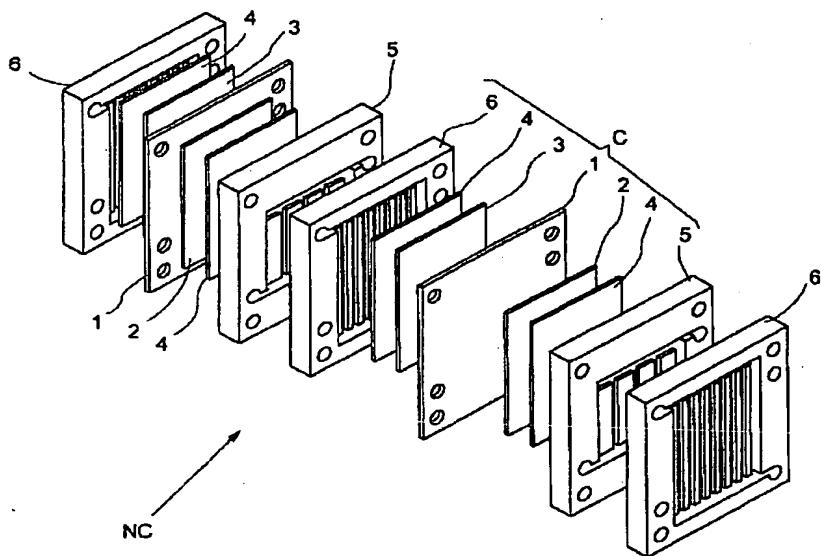
【図1】



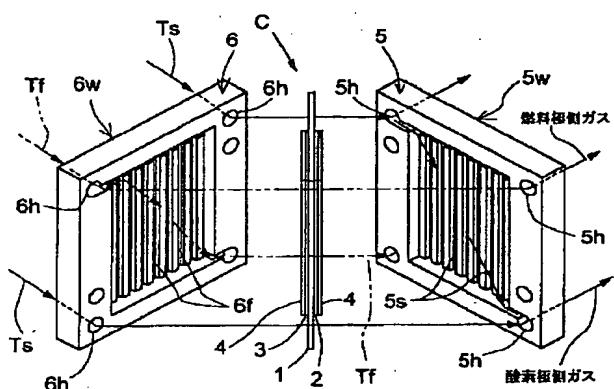
【図2】



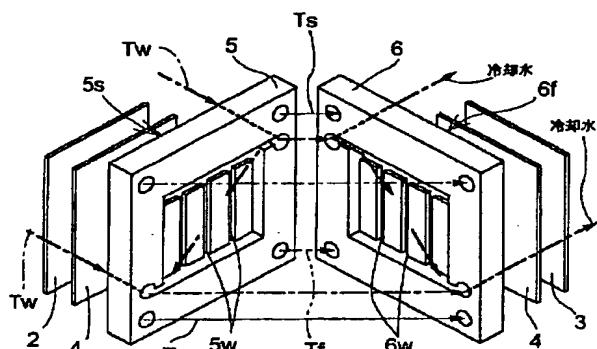
【図3】



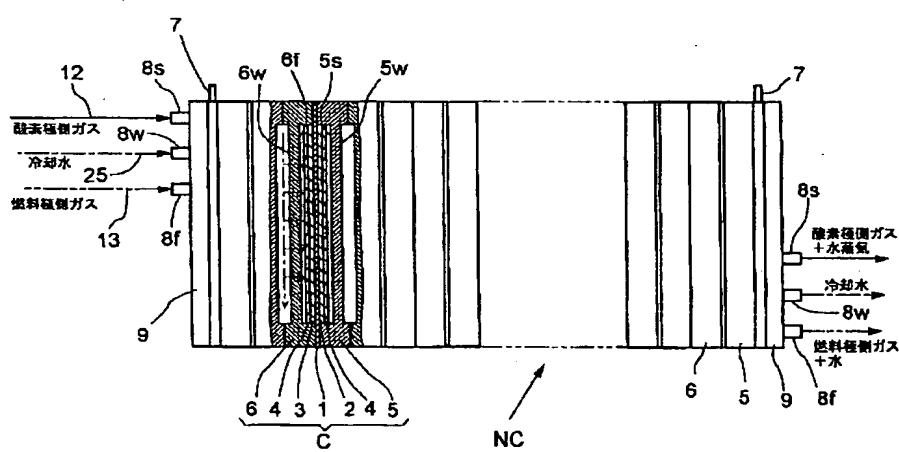
【図4】



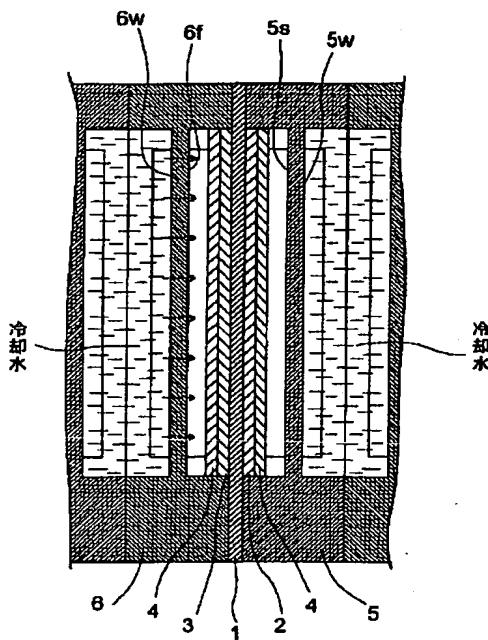
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 越後 満秋

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

F ターム (参考) 5H026 AA06 BB00 BB10 CC03 CC08
5H027 AA06 BA01 BA09 BA10 BA16
BA17 BA20 CC06 MM08 MM16